

11,05

Упорядоченные состояния ян-теллеровских искаженных октаэдров MnO_6 в слабодопированных лантан-стронциевых манганитах

© А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин,
А.В. Семенников

Казанский государственный энергетический университет,
Казань, Россия

E-mail: kalru@newmail.ru

(Поступила в Редакцию 24 февраля 2015 г.)

Представлены результаты исследования упорядочения ян-теллеровских искаженных октаэдров MnO_6 в слабодопированных монокристаллах состава $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0.12 < x < 0.175$) с помощью комплексной методики, включающей измерение упругих модулей и затухания высокочастотных акустических волн (700 MHz), электропроводности в зависимости от температуры (100–400 K) и магнитных полей ($H \leq 1.5$ T). На основе анализа экспериментальных результатов изучена самоорганизация орбитального, магнитного и ян-теллеровского упорядочений и их влияние на транспортные, магнитные и структурные свойства слабодопированных манганитов. Установлено решающее влияние локального и кооперативного ян-теллеровского упорядочения на эффект колоссального магнитосопротивления.

Работа выполнена в рамках государственного задания по НИР № 2014/448 (код проекта 2874).

Введение

Лантан-стронциевые манганиты с содержанием ионов Sr в пределах 0.12–0.18 уже давно привлекают внимание необычностью ряда физических характеристик и, в частности, разнообразием фазовых состояний и фазовых переходов (ФП), связанных с изменением кристаллической структуры, магнитного упорядочения, типа электропроводности, а также обнаруженным эффектом колоссального магнитосопротивления (КМС) и возможными практическими применениями. В последнее десятилетие стало очевидным, что полное и непротиворечивое объяснение природы ФП и КМС невозможно без привлечения механизмов ян-теллеровского (ЯТ) искажения октаэдров MnO_6 , а также различных видов их упорядочения. Для изучения особенностей ЯТ-искажений в наши дни используются различные методы, в том числе электронная, рентгеновская и нейтронная дифракции [1–6]. Однако эти методы обладают достаточной точностью и разрешающей способностью только для изучения либо отдельных структурных элементов в виде октаэдров MnO_6 , либо их кооперативного упорядочения в пределах всего кристалла. При неполном (или локальном) упорядочении ЯТ-искаженных октаэдров MnO_6 в пределах до 100 Å эти методы уже не дают точной картины искажений [3–5]. Вследствие этого были изучены, и то не полностью, только индуцированные ЯТ-взаимодействием эффекты в недопированных манганитах $LaMnO_3$ и слабодопированных образцах $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x < 0.5$) [4]. Даже для наиболее изученного кристалла $LaMnO_3$ было только предположено существование локальных упорядочений (кластеров) ЯТ-искаженных октаэдров MnO_6 выше ЯТ-перехода ($T_{JT} = 750$ K) [1–4]. Из теоретиче-

ского моделирования экспериментальных результатов следовало [4], что ЯТ-искажения октаэдров MnO_6 , возникшие еще в ромбоэдрической фазе (R) выше 1050 K, сохраняются при понижении температуры и в орторомбических фазах O и O' . Причем в фазе O (ниже 1010 K) образуются кластеры с размерами до 15–20 Å с близко параллельной ориентацией длинных осей связей Mn–O искаженных октаэдров. Пространственное распределение кластеров выше 750 K хаотично и соответствует неупорядоченному распределению орбиталей ионов Mn^{3+} в парамагнитной фазе. Вблизи 750 K возникает переход в фазу O' с упорядочением всех локальных кластеров в единый домен (кооперативная ЯТ-фаза).

Для подобных исследований особенностей ЯТ-эффекта может быть полезен оригинальный магнитоакустический метод с использованием высокочастотных акустических импульсов с частотами 700–1000 MHz [7]. На реальную возможность использования температурных и магнитных зависимостей значений упругих модулей было ранее указано в обзорах Кугеля и Хомского [8,9].

1. Методики, образцы и экспериментальные результаты

Как отмечалось выше, совместно с магнитными и электрическими измерениями изучение совокупности характеристик упругих модулей и акустического затухания в широком температурном диапазоне и, особенно, вблизи ФП позволяет оценивать характер ЯТ-искажений, определять энергию ЯТ-переходов и их влияние на различные фазовые состояния манганитов. Так, величина

сдвиговых модулей для орторомбической структуры O $(C_{11} - C_{12})/2$ и C_{66} для ромбоэдрической структуры R характеризуют длину связей $Mn-O$, а модуль C_{44} — углы разворота соседних октаэдров по оси $Mn-O-Mn$. Поскольку в слабодопированных манганитах упругие взаимодействия между соседними MnO_6 происходят вдоль кубических осей [9], то они описываются продольными C_{11} или C_{33} и объемными модулями C_B . Подобные локальные напряжения и деформации не приводят к искажению кристаллической решетки в целом и их обнаружение малоэффективно с помощью других, в том числе и дифракционных методов. Следует отметить, что на акустические характеристики мало влияют чисто магнитные переходы.

Смягчение определенных упругих мод C_{ij} в условиях структурных фазовых переходов позволяет оценивать энергию ЯТ-искажений структуры для различных видов орбитальных упорядочений. В этом случае $C_{ij}(T)$ выражается в следующем виде [8]:

$$C_{ij}(T) = C_{ij}^0(T - T_C^0/T - \theta), \quad (1)$$

где C_{ij}^0 — значение упругих модулей вне структурного перехода, T_C^0 — температура перехода за счет любых механизмов, включая ЯТ-механизм, θ — температура перехода за счет любых механизмов, исключая ЯТ-механизм.

Таким образом, для характеристики локальных или кооперативных упорядочений можно представить следующие параметры: длину связей $Mn-O$, угол разворота октаэдров по связи $Mn-O-Mn$ и энергию ЯТ-перехода. При этом

$$E_{JT} = N_g^2 Q_i / C_{ij}, \quad (2)$$

где N — число ионов в единице объема, g — константа электрон-решеточного взаимодействия, Q_i — соответствующие квадрупольные операторы, описывающие упорядочение орбиталей. Так модулям $(C_{11} - C_{12})/2$ и C_{66} соответствуют операторы Q_2^0 или Q_2^2 , а C_{44} — операторы Q_{xy} , Q_{yz} , Q_{zx} . В температурной шкале $T_{JT} = T_C^0 - \theta$.

Для изучения особенностей ЯТ-упорядочений и их влияния на структурные, магнитные и транспортные характеристики были выбраны образцы монокристаллов $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ с $x = 0.125, 0.15$ и 0.175 . Ниже T_C — температуры ферромагнитного упорядочения — образец с $x = 0.125$ становится ферромагнитным изолятором (ФМИ), а два других — ферромагнитными металлами (ФММ). Различные характеристики образцов с $x = 0.125$ хотя ранее и были хорошо изучены [1,10], но основные результаты касались только ЯТ-кооперативной фазы O' (280–150 К) и зарядово упорядоченной фазы CO (140–20 К). Однако не была изучена фаза O выше ЯТ-перехода $T_{JT} = 283$ К. Для образцов с $x = 0.15$ и 0.175 практически отсутствуют какие-либо исследования особенностей ЯТ-упорядочения и его взаимосвязи с другими характеристиками образцов.

Причем особенный интерес представляют температурные интервалы пересечения магнитных и структурных переходов вблизи комнатных температур, представляющих определенные возможности для практических применений.

Значения модулей C_{11} , $(C_{11} - C_{12})/2$ и C_{44} определялись из измеренных скоростей продольных и поперечных волн, распространявшихся вдоль осей $[001]$, $[100]$, $[110]$ прямоугольных образцов с плоскопараллельными сторонами, а значения C_B вычислялись из значений C_{11} и $(C_{11} - C_{12})/2$.

Ранее нами уже было проведено предварительное изучение подобных образцов [7], однако многие аспекты ЯТ-эффектов и их взаимодействий с различными типами магнитного, орбитального и зарядового упорядочений не были исследованы, что и побудило нас к продолжению работы.

На основе изучения данных по температурным характеристикам упругих модулей C_{ij} , полученных из измерений скоростей распространения продольных и поперечных акустических волн в образцах $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

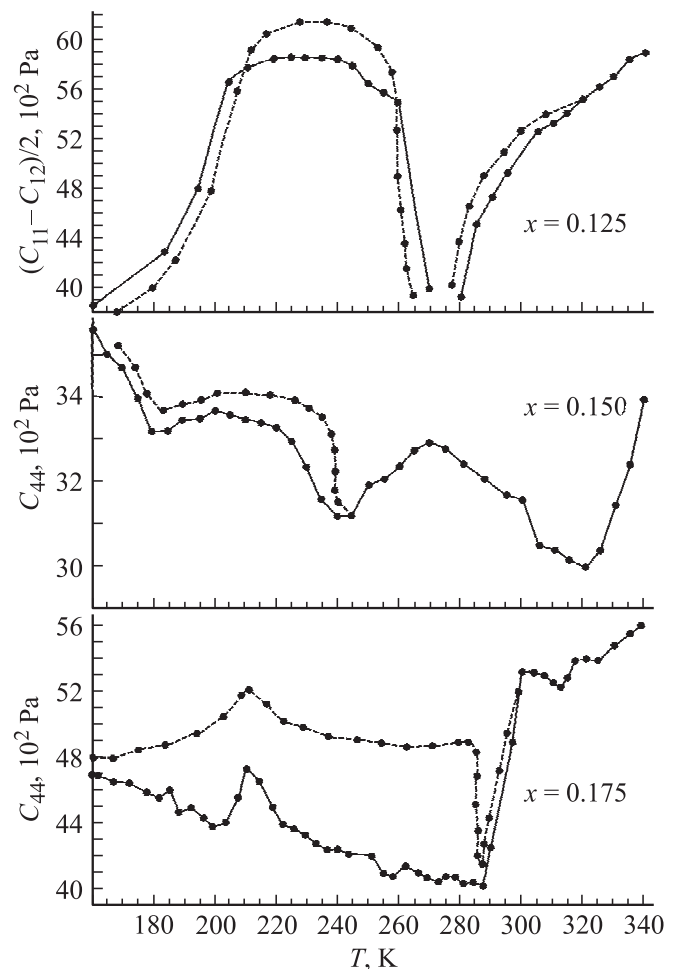


Рис. 1. Температурные зависимости сдвиговых модулей упругости при $H = 0$ — сплошные линии, $H = 1.5$ Т — штриховые линии.

и сопоставления с магнитными и транспортными характеристиками, было установлено, что резкие изменения упругих модулей и затухания характеризуют фазовые переходы первого рода в определенных температурных интервалах. Так, для образца с $x = 0.125$ такие переходы наблюдались вблизи $T_S = 280$ и 15 К; для образца с $x = 0.15$ $T_S = 320, 240, 180$ К; для образца с $x = 0.175$ $T_S = 310, 286, 210$ К.

Наиболее характерные изменения модулей C_{ij} приведены на рис. 1 и 2. Помимо резких изменений модулей C_{ij} , ρ и α были также обнаружены и изучены более плавные изменения тех же параметров в различных температурных интервалах. Изменения ρ в зависимости от температуры приведены на рис. 3.

Для образца с $x = 0.125$ характерные резкие изменения упругих модулей: уменьшение $(C_{11} - C_{12})/2$, C_{44} и возрастание объемного модуля $C_B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ и C_{11} при $T_T = 280$ К вполне соответствовали ранее полученным методом рентгеновской дифракции данным по искажению параметров октаэдров MnO_6 и их кооперативному упорядочению [1], что дало нам основание подобным образом интерпретировать наши результаты

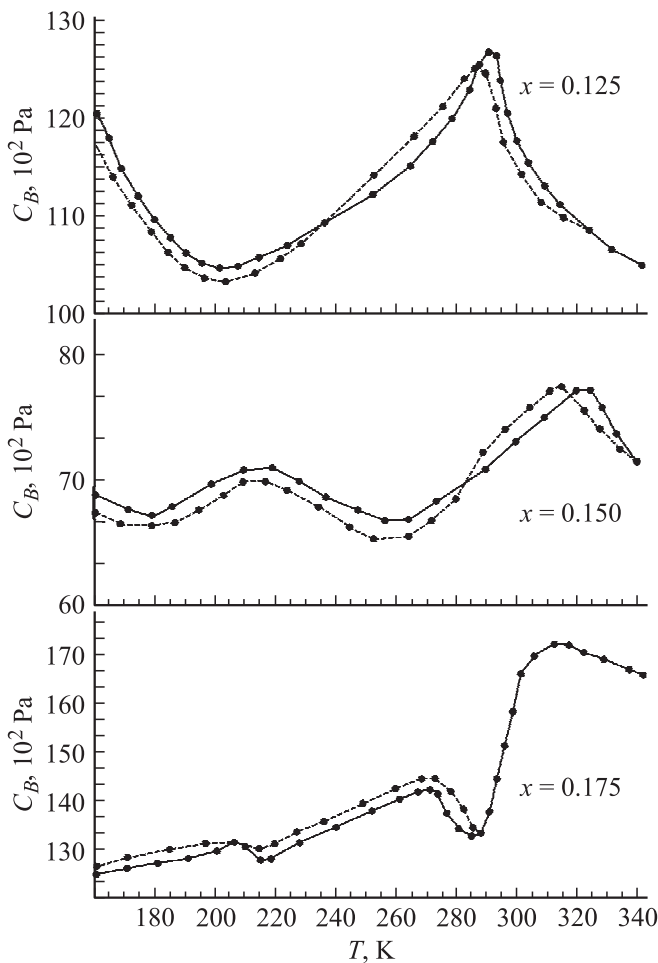


Рис. 2. Температурные зависимости объемных модулей C_B при $H = 0$ — сплошные линии, $H = 1.5$ Т — штриховые линии.

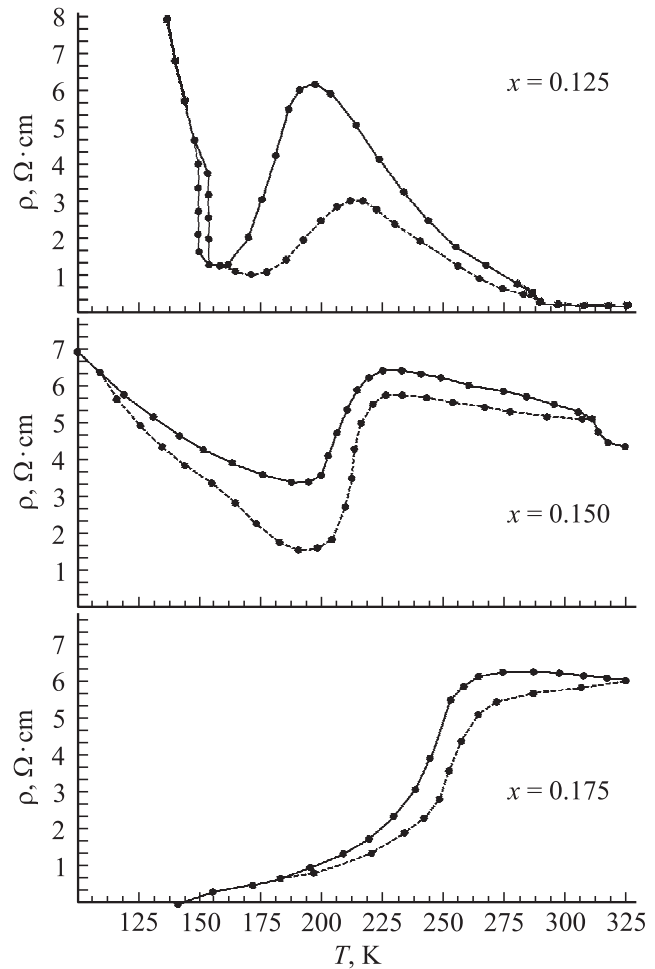


Рис. 3. Температурные зависимости удельного электросопротивления ρ при $H = 0$ — сплошные линии, $H = 1.5$ Т — штриховые линии.

для ранее не изученных особенностей ЯТ-эффекта в образцах с $x = 0.15$ и 0.175 .

2. Обсуждение результатов

Полученные данные измерения модулей C_{ij} , затухания продольных и поперечных волн α , удельного электрического сопротивления ρ и намагниченности в температурном интервале $360-140$ К будут далее обсуждены отдельно для трех образцов, а затем будут изложены соответствующие выводы.

3.1. Образец $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.125$). В интервале $360-280$ К наблюдалось уменьшение $(C_{11} - C_{12})/2$, увеличение C_{11} и C_B , а также возрастание α и ρ . Поведение модулей C_{ij} свидетельствует об изменении длины связей $Mn-O$ и в соответствии с моделью локального упорядочения искаженных ЯТ-октаэдров MnO_6 в фазе O группирования их в кластеры [1,2]. Размеры кластеров возрастают с понижением T , что является причиной увеличения α и уменьшения подвижности носителей за-

ряда. Скачкообразное значительное изменение упругих параметров (пикообразное уменьшение $(C_{11} - C_{12})/2$ и C_{44} , увеличение C_{11} , C_B и α) при 280 К, имеющее температурный гистерезис порядка 5 К, позволяет отнести его к фазовому структурному переходу первого рода. Можно полагать, что значительные изменения C_{11} и C_B свидетельствуют о макроскопическом изменении размеров образца, что было ранее установлено dilatометрическим способом. Увеличение модулей $(C_{11} - C_{12})/2$ и C_{44} с одновременным уменьшением C_{11} и C_B в интервале 270–220 К соответствует максимальному изменению длин связей Mn–O и развороту октаэдров по оси Mn–O–Mn, приводящему к увеличению упорядоченности среди октаэдров и превращению кластеров в единый домен. При таком процессе значительно повышается $\rho(T)$, поскольку разворот соседних октаэдров уменьшает орбитальное перекрытие, а также возрастает акустическое поглощение.

Согласно предложенной модели [1,2], локальное упорядочение октаэдров MnO_6 выше 280 К в орторомбической диэлектрической парамагнитной структуре соответствует неупорядоченному расположению орбиталей ионов Mn^{3+} , а кооперативное упорядочение MnO_6 ниже 280 К — упорядочению орбиталей в структуре ферро-антиферромагнитного типа. Эти обстоятельства позволяют характеризовать кооперативный ЯТ-переход при 280 К как переход типа беспорядок–порядок. При этом упорядочение октаэдров стабилизирует орбитальное упорядочение.

Обнаруженные физические особенности кооперативного ЯТ-упорядочения позволяют выделять его как дополнительную структурную фазу O' в орторомбической кристаллической структуре O .

Уменьшение модулей $(C_{11} - C_{12})/2$, C_{44} и возрастание C_{11} и C_B ниже 220 К связано с увеличением ферромагнитного упорядочения ($T_C = 187$ К), подавляющего ЯТ-кооперативное упорядочение. Причем изменение углов разворота октаэдров происходило до 180 К.

Значительное изменение всех C_{ij} начиная со 160 К ($(C_{11} - C_{12})/2$ и C_{44} убывают, а C_{11} и C_B возрастают) свидетельствует о резком изменении длин Mn–O и углов поворота октаэдров, и о возвращении октаэдров к первоначальному состоянию выше 280 К с локальным их упорядочением. Таким образом, переход при 150 К можно считать обратным переходу при 280 К типа порядок–беспорядок первого рода.

Ниже 150 К резко возрастает затухание акустических волн, сопровождающееся возрастанием ρ . Характер локальных упорядочений октаэдров ниже 150 К определяется переходом при $T_{CO} = 140$ К к зарядовому упорядочению [1] и, по-видимому, управляется структурой ферромагнитного спинового упорядочения.

Предложенное объяснение находит подтверждение в экспериментах с приложенным магнитным полем. Приложение поля до 1.5 Т выше $T = 320$ К не влияет на значения C_{ij} и α . Ниже, при 280 К, наблюдался полевой сдвиг T_T на 5 К в сторону более низких температур

одновременно с увеличением до 190 К, а затем уменьшением ρ . Наоборот, вблизи $T = 150$ К переход сдвигался в обратную сторону с увеличением ρ . Таким образом, было обнаружено, что приложенное поле совместно с намагниченностью эффективно подавляет кооперативное ЯТ-упорядочение, а кооперативное упорядочение значительно увеличивает ρ .

3.2. Образец $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.15$). В интервале 360–320 К, относящемся к ромбоэдрической R парамагнитной структуре с диэлектрическим типом проводимости (ПМИ), значительное плавное убывание значений C_{66} и C_{44} и небольшое увеличение C_{11} и C_B , что характерно согласно модели, соответствует увеличению длин связей Mn–O и уменьшению углов по связи Mn–O–Mn соседних октаэдров. По характеру изменений C_{ij} этот интервал соответствует увеличению локального ЯТ-упорядочения (кластеров) среди MnO_6 и увеличению сопротивления, что и наблюдалось в эксперименте. Резкое изменение всех модулей вблизи 320 К, имевшее гистерезисный характер, можно отнести к структурному фазовому переходу первого рода из ромбоэдрического в орторомбическое O состояние T_{RO} , сопровождавшееся скачкообразным изменением сопротивления. Возникшему ниже T_{RO} увеличению C_{44} и $(C_{11} - C_{12})/2$ можно сопоставить дальнейшее изменение параметров Mn–O и Mn–O–Mn, что свидетельствует об увеличении локального ЯТ-упорядочения и даже возникновении частичного кооперативного упорядочения среди октаэдров, сопровождавшегося значительным увеличением ρ ($T_{OO'} = 240$ К). Переход в ФММ состояние ($T = 230$ К) сопровождается, начиная с 260 К, резким значительным изменением всех упругих модулей, что свидетельствует об уменьшении ЯТ-взаимодействия среди октаэдров. Следовательно, возникновение ФММ фазы приводит к значительному подавлению ЯТ локального упорядочения, но с сохранением разупорядоченных искаженных октаэдров, что отражается в значительном падении ρ . Скачкообразное изменение всех модулей при 180° следует, согласно [1,2], отнести к новому структурному переходу внутри общей орторомбической фазы OO' , в которой возможно возникновение кооперативного упорядочения, что находит подтверждение в увеличении ρ ниже 190 К. Приложение поля до 1.5 Т в интервале 240–210 К, создающее резкое уменьшение ρ , а при увеличении поля до 15 Т [13] приводящее к эффекту КМС, дает еще одно подтверждение о процессе подавления ЯТ-упорядочения ферромагнитным упорядочением (рис. 3).

3.3. Образец $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.175$). В ромбоэдрической фазе и парамагнитно-диэлектрическом состоянии в интервале 360–310 К наблюдалось плавное уменьшение только модуля C_{66} и небольшие изменения C_{44} и α , соответствующие изменению длины связей Mn–O. Предположительно это можно характеризовать как постепенное увеличение локального упорядочения ЯТ-искаженных при более высоких температурах октаэдров MnO_6 , что соответствует практически линейному

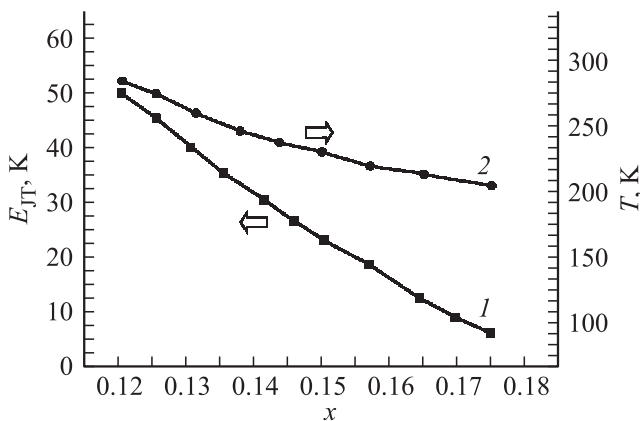


Рис. 4. Зависимость интенсивности и температуры ЯТ-кооперативных переходов от концентрации допантов для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Значения E_{JT} для образцов $x = 0.12, 0.165$ и 0.17 вычислены из экспериментальных данных работ [10] и [14] соответственно. 1 — $E_{JT}(x)$, 2 — $T_{JT}(x)$.

увеличению α и ρ . Пикообразное изменение всех модулей C_{ij} и α вблизи 310 К с учетом их температурного гистерезиса ~ 6 К представляется как частичный структурный переход из ромбоэдрической в орторомбическую структуру O . Как показали проведенные ранее измерения, переход $R-O$ происходит для лантан-стронциевых манганитов при $0.17 < x < 0.18$ в растянутом температурном интервале 340–180 К. Окончание перехода наблюдалось при 200 К по резкому изменению всех упругих модулей и затуханию, имевшему гистерезисный характер, уже в ферромагнитной металлической фазе ($T_C = 277$ К).

Однако наиболее неожиданным было обнаружение вблизи 286 К скачкообразного несимметричного изменения модулей C_{ij} , затухания α (значительное уменьшение C_{44} , C_{11} , C_B и меньшее увеличение C_{66}), имевшее также гистерезисный характер: этим изменениям C_{ij} и α можно сопоставить резкое и значительное изменение длин связей Mn–O и увеличение углов Mn–O–Mn. Значительное плавное увеличение C_{44} и уменьшение C_{11} и C_B ниже 280 К свидетельствует о макроскопическом изменении размера образца, т.е. увеличении магнито-стрикции, которая ранее наблюдалась в подобном образце с $x = 0.17$ [14]. Ниже 280 К возникало резкое значительное уменьшение сопротивления, что характерно для перехода в ФММ-фазу. При дальнейшем понижении T до 220 К значение ρ постепенно уменьшалось. Ниже структурного перехода ($T_S = 210$ К) продолжалось плавное увеличение C_{44} , свидетельствующее об уменьшении углов связей Mn–O–Mn и возрастании длины Mn–O. Таким образом, можно полагать, что в O' фазе возникает некоторое дополнительное уменьшение упорядочения среды MnO_6 в ФММ, что и подтверждается уменьшением ρ .

Приложение магнитного поля до 1.5 Т, также как и для образцов с $x = 0.125$ и 0.15 , сдвигает высокотем-

пературные ЯТ-фазовые переходы в сторону более низких температур, а низкотемпературные переходы — в сторону более высоких температур, причем в интервале 280–200 К значение C_{44} возросло более чем на 20%. Следовательно, приложенное поле совместно со спонтанной намагниченностью более эффективно подавляет локальное и кооперативное упорядочения. Это находит подтверждение в обнаружении эффекта КМС [13] в данном образце при приложении поля в 15 Т именно вблизи T_C .

Интенсивность ЯТ-переходов (E_{JT}), вычисленная из экспериментальных данных по выражениям (1) и (2), уменьшается с ростом концентрации допантов (рис. 4), что является одной из главных причин резкого, на несколько порядков, уменьшения ρ при подавлении ЯТ-упорядочения внешним магнитным полем в образцах с $x \geq 0.15$.

3. Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о возникновении не только ЯТ-искажений индивидуальных октаэдров MnO_6 , но и их локального упорядочения в диэлектрической парамагнитной области фазовых диаграмм слабодопированных лантан-стронциевых манганитов. Степень искажения MnO_6 убывает с ростом концентрации допанта. Кооперативное упорядочение с макроскопическим изменением размеров характерно для образцов с $x < 0.15$ в орторомбической структуре. Однако и в интервале $0.15 < x < 0.18$ существует частичное кооперативное упорядочение искаженных октаэдров. Ферромагнитное упорядочение при своем росте приводит к конкуренции как с кооперативным, так и локальным ЯТ-упорядочениями и полностью подавляет их при переходе в металлическую фазу. Особенности локального и кооперативного ЯТ-упорядочений определяются характером орбитального и магнитного упорядочений. Совокупность температурных характеристик магнитного и ЯТ-упорядочений свидетельствует в пользу предложенного механизма КМС — подавления локального ЯТ-упорядочения внешним полем в условиях спонтанного ферромагнитного упорядочения.

Список литературы

- [1] J. Geck, P. Wochner, D. Bruns, B. Buchner, U. Gebhardt, S. Kiele, P. Reutler, A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B* **69**, 104 413 (2004).
- [2] Qiu Xiangyun, Th. Proffen, J.F. Mitchell, S.J.L. Billinge. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 177 203 (2005).
- [3] E.S. Bozin, M. Schmidt, A.J. DeConinck, G. Paglia, J.F. Mitchell, T. Chatterji, P.G. Radaelli, Th. Proffen, S.J.L. Billinge. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 137 203 (2007).
- [4] A. Sartbaeva, S.A. Wells, M.F. Thorpe, E.S. Bozin, S.J.L. Billinge. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 155 503 (2007).
- [5] M. Baldini, V.V. Struzhkin, A.F. Goncharov, P. Postorino, W.L. Mao. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 066 402 (2011).

- [6] R. Korotana, G. Mallia, Z. Gercsi, L. Liborio, N.M. Harrison. Phys. Rev. B **89**, 205 110 (2014).
- [7] А.Р. Булатов, Х.Г. Богданова, В.А. Голенищев-Кутузов, Л.В. Елохина, Э.А. Нейфельд, А.В. Королев. ФТТ **52**, 2238 (2010).
- [8] К.И. Кугель, Д.И. Хомский. УФН **25**, 231 (1982).
- [9] D.I. Khomskii, K.I. Kugel. Phys. Rev. B **67**, 134 401 (2003).
- [10] H. Hazama, T. Goto, Y. Nemoto, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Tokura. Phys. Rev. B **62**, 15 012 (2000).
- [11] T. Asaka, S. Mori, Y. Horibe, K. Takenaka, X.Z. Yu, T. Nagai, K. Kimoto, T. Hirayama, Y. Matsui. Phys. Rev. B **83**, 174 401 (2011).
- [12] T. Mertelj, R. Mamin, R. Yusupov, D. Mihailovic. Phys. Rev. B **83**, 113 103 (2011).
- [13] Э.Л. Нараев. УФН **166**, 833 (1996).
- [14] T.W. Darling, A. Migliori, E.G. Moshopoulou, Stuart A. Trugman, J.J. Neumeier, J.L. Sarrao, A.R. Bishop, J.D. Thompson. Phys. Rev. B **57**, 5093 (1998)